

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problems Mailbox.**

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

1/3,AB/1

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

Extruded hydroprocessing catalyst particles - with specified

cross-section shape, e.g. like a vertebra, are strong, active and durable

Patent Assignee: VEB LEUNA-WERKE ULBRICHT W (VELW ); LEUNA-WERKE AG (VELW)

) Inventor: BECKER K; BERROUSCHO H D; FRANKE H; JOHN H H; LOCHELFELD W; MERK R; PRAG M; WAGEL D; BERROUSCHOT H; JOHN H; LIMMER H; NAGEL D; SCHUETTER H

Number of Countries: 004 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
<b>DE 3315105</b>	A	19831117				198347	B
HU 30983	T	19840428				198424	
DD 218736	A	19850213				198524	
SU 1321460	A	19870707	SU 3772912	A	19830330	198807	
DE 3315105	C	19920917	DE 3315105	A	19830427	199238	

Priority Applications (No Type Date): DD 239770 A 19820512

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

DE 3315105 A 9

DE 3315105 C 4 B01J-023/88

Abstract (Basic): DE 3315105 A

In extruded particles of a hydroprocessing catalyst, comprising NiO and/or CoO with MO<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, the cross-sectional shape is a figure bounded by long concave curves joined by short convex curves, the pore vol. is 0.40-0.90 cc/g, the mean pore dia. is 4-20 nm, the specific surface area is 150-300 sq.m/g, the ratio of geometrical area to geometrical vol. is 100-600 /cm, less than 5% of pore vol. is in pores of dia. 25-3750 nm, and more than 90% of pore vol. is in pores of dia. 3-10 nm.

The catalyst is esp. useful in hydrotreating high-b.pt. hydrocarbon fractions. The particles are strong and have high activity and long active life. The shapes claimed, having no corners or notches, become covered with a uniform oil film, giving better catalyst utilisation.

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

Vinyl acetate prep. from ethylene, acetic acid and oxygen - in gas-phase using catalyst supported on star-shaped or corrugated strand carrier

Patent Assignee: HOECHST AG (FARH )

Inventor: QUADFLIEG T; ROSCHER G; WUNDER F

Number of Countries: 009 Number of Patents: 008

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
<b>EP 4079</b>	A	19790919				197938	B
DE 2811115	A	19790927				197940	
JP 54128490	A	19791005				197946	
EP 4079	B	19810617				198126	

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

DE 2960412	G	19810924	198140
CA 1122959	A	19820504	198221
US 4370261	A	19830125	198306
US 4370492	A	19830125	198306

Priority Applications (No Type Date): DE 2811115 A 19780315

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 4079 A G

Designated States (Regional): BE DE FR GB IT NL

EP 4079 B G

Designated States (Regional): BE DE FR GB IT NL

Abstract (Basic): EP 4079 A

In gas-phase catalytic vinyl acetate prepn. from ethylene, acetic acid and O<sub>2</sub> or O<sub>2</sub>-contg. gases, the catalyst-carrier consists of strand sections having a star-like cross-section, esp. that of a 4- to 6-pointed star, or of corrugated strands.

New carrier shape increases space-time efficiency and specific efficiency. Bulk wt. and active catalyst quantity can be reduced.

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

Hydrotreating catalysts contg. molybdenum and Group-VIII metal - used in form of star-shaped extrudates

Patent Assignee: BASF AG (BADI )

Inventor: FEHR E; IRGANG M; LAURER P R

Number of Countries: 005 Number of Patents: 004

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
<b>EP 8424</b>	A	19800305				198010	B
DE 2837018	A	19800306				198011	
EP 8424	B	19820623				198226	
DE 2963161	G	19820812				198233	

Priority Applications (No Type Date): DE 2837018 A 19780824

Patent Details:

Patent No Kind Lan Pg Main IPC Filing Notes

EP 8424 A G

Designated States (Regional): BE DE FR IT NL

EP 8424 B G

Designated States (Regional): BE DE FR IT NL

Abstract (Basic): EP 8424 A

The use of catalysts contg. MoO<sub>3</sub> and CoO and/or NiO for hydrotreating (desulphurising, denitrogenating and demetallating) petroleum hydrocarbons is claimed. The improvement comprises using the catalysts in the form of extrudates with a star-shaped cross section.

The catalysts can be used for hydrotreating gasoline, gas oil, vacuum gas oil and residual oil feed stocks.

The star-shaped catalysts have higher activity than conventional cylindrical extrudates, combined with a lower bulk density, better hydrodynamic properties and high mechanical strength.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑳ Aktenzeichen: P 33 15 105.9  
㉔ Anmeldetag: 27. 4. 83  
㉕ Offenlegungstag: 17. 11. 83

DE 33 15 105 A 1

③0 Unionspriorität: ③2 ③3 ③1  
12.05.82 DD WPB01J/239770

⑦1 Anmelder:  
VEB Leuna-Werke »Walter Ulbricht«, DDR 4220  
Leuna, DD

⑦4 Vertreter:  
derzeit kein Vertreter bestellt

⑦2 Erfinder:

John, Hans-Heino, Dr., DDR 4020 Halle, DD; Becker,  
Karl, Dr., DDR 4803 Bad Kösen, DD; Berrouschot,  
Hans-Dieter, DDR 4850 Weißenfels, DD; Prag,  
Manfred, Dr., DDR 4090 Halle-Neustadt, DD; Merk,  
Ralf, DDR 4203 Bad Dürrenberg, DD; Lochelfeld,  
Werner; Nagel, Dieter, Dipl.-Ing., DDR 4373 Gröbzig,  
DD; Franke, Hermann, Dr.; Schütter, Hartmut,  
Dipl.-Ing.; Limmer, Heinz, Dipl.-Chem., DDR 1330  
Schwedt, DD

⑤4 Formspezifische Katalysatorteilchen für Kohlenwasserstoffumwandlungsreaktionen

Für die hydrierende Kohlenwasserstoffumwandlung wird ein neuer, effektiver formspezifischer Katalysator vorgeschlagen, dessen Querschnitte aus Figuren gebildet werden, die als äußere Begrenzung weitgeschwungene Bögen aufweisen, welche durch kurze Bögen entgegengesetzter Krümmung miteinander verbunden sind, wobei gerade Verbindungslinien zwischen Punkten auf den weiten Bögen außerhalb des geometrischen Körpers verlaufen. Der Katalysator wird vorzugsweise bei der Hydroentschwefelung und Hydroentmetallisierung hochsiedender Kohlenwasserstoffreaktionen eingesetzt.  
(33 15 105)

## Patentanspruch

1. Formspezifische Katalysatorteilchen fuer Kohlenwasserstoffumwandlungsreaktionen der Zusammensetzung; Nickel (II)-oxid und/oder Kobalt (II)-oxid und Molybdaen (VI)-oxid kombiniert mit einem Silizium (IV)-oxid haltigen Aluminiumoxid, gekennzeichnet dadurch, dass der Katalysator aus extrudierten Teilchen besteht, deren Querschnitte aus Figuren gebildet werden, die als auessere Begrenzung weitgeschwungene Boegen aufweisen, welche durch kurze Boegen entgegengesetzter Kruemmung miteinander verbunden sind, wobei gerade Verbindungslinien zwischen Punkten auf den weiten Boegen ausserhalb des geometrischen Koerpers verlaufen und dass der Katalysator ein Porenvolumen von 0,40 bis 0,90  $\text{cm}^3/\text{g}$ , einen mittleren Porendurchmesser von 4 bis 20 nm, eine spezifische Oberflaeche von 150 bis 300  $\text{m}^2/\text{g}$ , ein Verhaeltnis von geometrischer Oberflaeche zu geometrischem Volumen von 100 bis 600  $\text{cm}^{-1}$ , einen Anteil von Poren mit Durchmesser von 25 bis 3750 nm von weniger als 5 % des Gesamtporenvolumens und einen Anteil von Poren mit Durchmessern von 3 bis 10 nm von mindestens 90 % des Gesamtporenvolumens besitzt.
2. Formspezifische Katalysatorteilchen nach Anspruch 1, gekennzeichnet dadurch, dass ein wirbelaelnliches Gebilde mit drei Armen gewaehlt wird.
3. Formspezifische Katalysatorteilchen nach Anspruch 1 und 2, gekennzeichnet dadurch, dass der Katalysator ein Porenvolumen von 0,60 bis 0,90  $\text{cm}^3/\text{g}$  besitzt.
4. Formspezifische Katalysatorteilchen nach Anspruch 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, dass der Katalysator einen mittleren Porendurchmesser von 9 bis 20 nm aufweist.
5. Formspezifische Katalysatorteilchen nach Anspruch 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, dass der Katalysator eine spezifische Oberflaeche von 150 bis 250  $\text{m}^2/\text{g}$  besitzt.
6. Formspezifische Katalysatorteilchen nach Anspruch 1 bis 5, gekennzeichnet dadurch, dass sie 2 bis 5 Masse-% Nickel (II)- und/oder Kobalt (II)-oxid und 8 bis 15 Masse-% Molybdaen (VI)-oxid sowie 0,3 bis 3,0 Silizium (IV)-oxid und als Rest Aluminiumoxid enthalten.



VEB Leuna-Werke  
"Walter Ulbricht"

Leuna,

LP 81114

Formspezifische Katalysatorteilchen fuer Kohlenwasserstoffumwandlungsreaktionen

Die Erfindung betrifft Katalysatoren mit einer speziellen geometrischen Form, die fuer die hydrierende Umwandlung, insbesondere Hydrorafination, hochsiedender Kohlenwasserstofffraktionen geeignet sind.

Bekannt sind Hydrorafinationskatalysatoren, die zur Verbesserung des Wirkungsgrades in speziellen Formen hergestellt werden. In der US-PS 3674680 werden die Kleeblattform, die Kreuzform, die Ringform und eine C-Form beschrieben. Des weiteren werden Katalysatorformen gemaess DE-OS 2354558 beansprucht, die eine mehrlappige Querschnittsform aufweisen, wobei die Lappen durch Kombination oder Verschmelzung von Kreisen gebildet werden, zum Beispiel eine Hantel, eine Achterfigur und ein dreiblaettriger Klee ("Trilobes"). In einer anderen Patentschrift DE-OS 2817839 werden solche Kleeblattformen auch als Dreifach- oder Vielfachkeulchen

bezeichnet, wobei es aber keinen prinzipiellen Unterschied zu den in der vorhergehenden PS beschriebenen charakteristischen Form gibt. Katalysatoren in Form laenglicher Extrudate, die im Querschnitt Vorspruenge und Einkerbungen zeigen, werden auch in der US-PS 4133777 genannt.

Die DE-OS 2837013 beschreibt einen Katalysator mit sternfoermigem Querschnitt, vorzugsweise in Form eines Dreizacksterns. Diese Form soll gegenueber den anderen Formen an der Katalysatoroberflaeche keine Fluessigkeitsmenisken bilden, in denen nur ein verminderter Stoff- und Energietransport stattfinden wuerde.

Trotz dieser schon beschriebenen Formenvielfalt besitzen die bekannten Katalysatoren noch die Nachteile, dass sie entweder

- eine unguenstige hydrodynamische Form besitzen und/oder
- mechanisch wenig stabil sind und/oder
- technisch schlecht herstellbar sind und/oder
- ihre Aktivitaet und Standzeit noch nicht befriedigen.

Das Ziel der Erfindung besteht darin, formspezifische Katalysatorteilchen zu finden, die auf Grund ihrer neuen Form mechanisch stabil sind, sich technisch leicht herstellen lassen und beim Einsatz hohe Aktivitaet und Standzeit aufweisen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, formspezifische Katalysatorteilchen fuer Kohlenwasserstoffumwandlungsreaktionen zu entwickeln, die durch eine neue geometrische Form zur Verarbeitung hochsiedender Kohlenwasserstofffraktionen besonders geeignet sind.

Diese Aufgabe wird geloest, indem erfindungsgemaess der Katalysator aus extrudierten Teilchen besteht, deren Querschnitte aus Figuren gebildet werden, die als aeuessere Begrenzung weitgeschwungene Boegen aufweisen, welche durch kurze Boegen entgegengesetzter Kruemmung miteinander verbunden sind, wobei gerade Verbindungslinien zwischen Punkten auf den weiten

Boegen ausserhalb des geometrischen Koerpers verlaufen und dass der Katalysator ein Porenvolumen von 0,40 bis 0,90 cm<sup>3</sup>/g, einen mittleren Porendurchmesser von 4 bis 20 nm, eine spezifische Oberflaeche von 150 bis 300 m<sup>2</sup>/g, ein Verhaeltnis von geometrischer Oberflaeche zu geometrischen Volumen von 100 bis 600 cm<sup>-1</sup>, einen Anteil von Poren mit Durchmessern von 25 bis 3750 nm von weniger als 5 % des Gesamtporenvolumens und einen Anteil von Poren mit Durchmessern von 3 bis 10 nm von mindestens 90 % des Gesamtvolumens besitzt.

Das Gebilde (Wirbelform) hat vorzugsweise drei Arme. Es koennen aber auch zwei, vier oder mehr Arme gewaehlt werden.

Der Katalysator besitzt vorteilhafterweise ein Porenvolumen von 0,60 bis 0,90 cm<sup>3</sup>/g.

Es ist guenstig, wenn der Katalysator einen mittleren Porendurchmesser von 9 bis 20 nm aufweist.

Vorteilhafterweise besitzt der Katalysator eine spezifische Oberflaeche von 150 bis 250 m<sup>2</sup>/g.

Beispiele fuer den Querschnitt des erfindungsgemaessen Gebildes bieten die beiliegenden Abbildungen. Es ist jedoch moeglich, dass die Katalysatorteilchen durch verschiedene Kruemmungsradien und unterschiedliche Laenge der Arme eine unregelmassige Gestalt aufweisen, wodurch das Lueckenvolumen zu steuern ist.

Ausserdem koennen auch Boegen mit ungleichmaessiger Kruemmung verwendet werden.

Der Fachmann wuerde einer solchen Katalysatorform normalerweise eine ungenuegende mechanische Festigkeit zuschreiben. Entgegen dieser Erwartung kann man aber Katalysatorteilchen herstellen, die auch im Vergleich mit dem bisher bekannten Katalysatorformen ausgezeichnete Bruch- und Abriebfestigkeiten besitzen.

Der vorgeschlagene formspezifische Katalysator, der aufgrund der Literaturangaben weniger vorteilhaft als beispielsweise ein Kleeblattprofil sein muesste, uebertrifft ueberraschenderweise andere bekannte Formen in seiner Wirksamkeit deutlich.

Ein bevorzugtes Einsatzgebiet ist die Entschwefelung und Entmetallisierung hochsiedender Erdoel- Kohlenwasserstofffraktionen und rueckstaende.

Der Katalysator wird hergestellt, indem ein plastifiziertes Tonerdematerial durch eine Duesenplatte mit entsprechend profilierten Oeffnungen gedruickt wird, dieses Extrudat getrocknet, bei 723 bis 1073 K gegluet, mit Loesungen bzw. gemeinsamen Loesungen eines Nickel- und/oder Kobaltsalzes sowie eines Molybdaensalzes getraenkt, getrocknet und nochmals bei 723 bis 823 K gegluet wird.

Vorteilhafte Zusammensetzungen sind beispielsweise:

Nickel (II)-	oder	
Kobalt (II)-	oxid	2 bis 5 Masse-%
Molybdaen (VI)-	oxid	8 bis 15 "
Silizium (IV)-	oxid	0,3 bis 3,0 "
Aluminiumoxid		zu 100 "

Vorzugsweise besitzt der Katalysator einen Porenvolumenanteil von mindestens 90 % im Bereich von  $r = 3$  bis 10 nm und wenig Poren ueber 10 nm fuer den Radius. In dieser Ausfuehrung besitzt der Katalysator hohe mechanische Festigkeit und gutes Dauerstandsvermoegen unter Prozessbedingungen. Das Gesamtporenvolumen sollte moeglichst mehr als  $0,50 \text{ cm}^3/\text{g}$  betragen.

Aufgrund der erfindungsgemaessen Katalysatorform, die weder Einkerbungen noch Winkel aufweist, kann sich das Kohlenwasserstoffoel als gleichmaessiger Film auf der aeusseren Katalysatoroberflaeche verteilen, so dass Fluessigkeitsmenisken vollkommen ausgeschlossen werden, wodurch das Katalysatorkorn besser genutzt wird.

Eine Boehmit-Tonerde mit einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von 1,8 Masse-%, pulverfoermig, hergestellt durch Mahlen eines Xerogels mittels einer Strahlmuehle, wird mit ionenfreiem Wasser angeteigt und intensiv geknetet. Zur Verbesserung der Plastizitaet und Bildsamkeit der Masse werden noch 0,5 Masse-% Salpetersaure, bezogen auf die getrocknete Tonerde, zugesetzt und so lange geknetet, bis die Masse extrudierbar ist. Anschliessend wird sie mit einer Schneckenstrangpresse verformt. Als Duesenplatten werden dabei verwendet:

- a) Duesen mit Kleeblattprofil
- b) Duesen mit Dreizacksternprofil
- c) Duesen mit dreiarmligen Wirbelprofil gemäss vorliegender Erfindung.

Der umschreibende Durchmesser aller Straenge betraegt 2 mm. Nach dem Austritt aus den Duesen werden die Extrudate innerhalb von drei Stunden bei 313 bis 373 K getrocknet und bei 373 K zwei Stunden lang gegluet. Die erhaltenen Aluminiumoxidtraeger mit den speziellen Profilen werden mit einer waessrigen, ammoniakalischen Loesung, die Nickelamminnitrat und Ammoniummolybdat (VI) enthaelt, getraenkt, vorsichtig bei 313 bis 373 K getrocknet und nochmals bei 623 K gegluet. Folgende Zusammensetzung wurde angestrebt, die bei den drei verschiedenen Katalysatortypen mit geringen Abweichungen erhalten werden konnte:

Nickel (II)-oxid	3,5 Masse-%
Molybdaen (VI)-oxid	15,0 "

Das Gesamtporenvolumen der Katalysatoren betraegt  $0,61 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Der Hauptteil von  $0,56 \text{ cm}^3/\text{g}$  war im Bereich von 3 bis 8 nm fuer den Porenradius. Die Schuettdichte der Katalysatorformlinge liegen bei den drei Typen bei folgenden Werten:

a) Kleeblattprofil	0,55 kg/l
b) Dreizacksternprofil	0,53 "
c) Wirbelprofil	0,51 "

Von den drei verschiedenen Typen wurden folgende Abriebfestigkeiten ermittelt:

a) Kleeblattprofil	99,6 %
b) Dreizackprofil	99,3 %
c) Wirbelprofil	99,6 %

Aus diesen Werten kann man die guten mechanischen Kennwerte des Katalysators mit dem erfindungsgemassen Profil ablesen. Die drei Katalysatoren wurden zur Hydroentschwefelung von Vakuumdestillat eingesetzt. Die Katalysatoren wurden in einem Versuchsreaktor eingebaut und unter identischen Bedingungen geprueft. Die Arbeitsparameter waren folgendermassen:

-2-

Druck	in MPa	3,5
Temperatur	in K	653
Belastung	in v/vh	2,0
Gas:Produkt-Verhaeltnis		
	in NI/l	500:1

Das verwendete Vakuumdestillat hatte eine Dichte von 0,920 g/cm<sup>3</sup> bei 293 K sowie einen Schwefelgehalt von 1,95 Masse-%.

Unter den angefuhrten Bedingungen wurde ein Raffinat erhalten, deren Schwefelgehalt nachfolgend aufgefuehrt ist.

Schwefelgehalt in Masse-% im Raffinat an Katalysator:

- |                            |                |
|----------------------------|----------------|
| a) mit Kleeblattprofil     | 0,14 Masse-% S |
| b) mit Dreizacksternprofil | 0,12     "     |
| c) mit Wirbelprofil        | 0,10     "     |

Damit zeigt der erfindungsgemaesse Katalysator gegenueber den bekannten Katalysatorformen eine hoehere Entschwefelungsleistung.

8-  
Leerseite

Nummer:

33 15 105

Int. Cl.<sup>3</sup>:

B01J 23/08

Anmeldetag:

27. April 1983

Offenlegungstag:

17. November 1983

- 9 -

